






**CRYSTALLIZATION SEED-CONTAINING DETERGENT COMPOSITION**

**Patent number:** DE2321001  
**Publication date:** 1973-11-15  
**Inventor:** BENJAMIN LAWRENCE (US); SAYLOR JAY HAROLD (US); UCHTMAN VERNON ALBERT (US); JACOBSEN RONALD LOWELL (US)  
**Applicant:** PROCTER & GAMBLE  
**Classification:**  
- **international:** B01D15/04  
- **european:** C02F1/52; C02F5/08; C11D1/83; C11D3/02; C11D3/12C; C11D3/12F; C11D3/12G2F; C11D3/20E3  
**Application number:** DE19732321001 19730426  
**Priority number(s):** US19720248443 19720428; US19720248545 19720428; US19720248546 19720428

**Also published as:**

 NL7305925 (A)  
 JP49061951 (A)  
 GB1424406 (A)  
 FR2182187 (A1)  
 ES414186 (A)

more &gt;&gt;

Abstract not available for DE2321001

Abstract of corresponding document: **GB1424406**

1424406 Detergent composition PROCTER & GAMBLE CO 27 April 1973 [28 April 1972 (3)] 20191/73  
Heading C5D Substantially dry detergent compositions, capable of rapidly reducing the free metal content of aqueous wash liquors consist essentially of :- (a) from 5% to 50% by weight of a water-soluble organic detergent which is a salt of a sulphuric acid ester of the reaction product of a C 10 -C 20 fatty alcohol with 1 to 30 moles of ethylene oxide, a nonionic detergent or an anionic, non-ionic, zwitterionic or ampholytic detergent treated to delay dissolution in water by at least 15 seconds after introduction into the wash liquor or a mixture thereof, (b) from 20% to 80% by weight of a substance capable of forming with the free polyvalent metal ions present in wash liquor a reaction product whose solubility in water at 25 C is less than 1Å4Î10<SP>-2</SP> weight per cent; and (c) from 0Å1%to 60% by weight of a crystalline seed for the reaction product of (b), which is calcium carbonate having a maximum particle diameter of less than 20 microns. The organic detergent (a) may be encapsulated with a water-soluble or water-dispersible substance or may be compacted with a dry detergent auxiliary ingredient.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide**Best Available Copy**

51

Int. Cl.:

B 01 d 15/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 d, 1/03

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 321 001

Aktenzeichen: P 23 21 001.7

Anmeldetag: 26. April 1973

Offenlegungstag: 15. November 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 28. April 1972 28. April 1972 28. April 1972

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 248443 248545 248546

54

Bezeichnung: Zusammensetzung mit Kristallisations-Impfwirkung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoeppener, A.;  
Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H. Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,  
6230 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Jacobsen, Ronald Lowell; Uchtman, Vernon Albert;  
Benjamin, Lawrence; Saylor, Jay Harold; Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

2 321 001

RECHTSANWÄLTE  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL  
ALFRED MONTPENER  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF  
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

628 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST  
ADE 01/12/73 46

2321001

25. April 1973

Unsere Nr. 18 655

The Procter & Gamble Company  
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Zusammensetzung mit Kristallisations-Impfwirkung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Zusammensetzungen, die befähigt sind, eine rasche Verringerung des Gehaltes an freien Metallionen einer wässerigen Lösung hervorzurufen. Insbesondere bezieht sie sich auf Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die eine rasche Verringerung des Gehaltes an freien Metallionen in einer wässerigen Waschlösung hervorzurufen imstande sind.

Zusammensetzungen, die zur Verwendung in weichem Wasser bestimmt sind, sind bereits bekannt. Im allgemeinen enthalten

diese Zusammensetzungen ein Material, das mit freien Metallionen, z.B. Kalzium-, Magnesium-, Eisen- und Aluminiumionen, wie sie im Wasser vorkommen, unter Bildung einer in Wasser unlöslichen Fällung reagieren. Die Bildung dieses Fällungsproduktes führt zu einem "weichgemachten Wasser", d.h. Wasser, das relativ wenig freie Metallionen enthält. Diese bekannten Zusammensetzungen sind sehr wirksam, wenn Wasser in einer relativ kurzen Zeitspanne weichgemacht werden soll. Für gewisse Anwendungen besteht jedoch ein Bedarf für eine noch raschere Entfernung der freien Metallionen.

Insbesondere ist es bekannt, daß viele, obgleich nicht alle Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die ein wasserlösliches organisches Detergens enthalten, die beste Leistung ergeben, wenn sie in einer Waschlösung verwendet werden, die im wesentlichen keine freien, mehrwertigen Metallionen enthält. Dies deshalb, weil viele wasserlösliche organische Detergentien bei Kontakt mit freien Metallionen in der Waschlösung ein Reaktionsprodukt bilden. Die Bildung dieses Reaktionsproduktes führt zu einer weniger leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, d.h. ein Teil des organischen Detergens wird dabei "ausgeschaltet" und es steht weniger Detergens zur Ausübung der Reinigungsfunktionen zur Verfügung.

Eine weitere Wirkung, die durch freie Metallionen in einer Waschlösung hervorgerufen wird, besteht darin, daß eine Wechselwirkung zwischen dem Schmutz aus dem Gewebe und den freien, mehrwertigen Metallionen auftritt. Diese Wechselwirkung verringert die Wirksamkeit des organischen Detergens, indem der Schmutz auf den Geweben schwieriger entfernbar wird.

Aus diesen Gründen wird vielen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die ein wasserlösliches organisches Detergens enthalten und die für die Verwendung beim Waschen verschmutzter Gewebe in gewöhnlichem Leitungswasser/typischer-

weise mit einem Gehalt von 0,084 bis 0,152 g/l (5 - 9 grains je Gallone) an freien Metallionen, berechnet als Kalziumcarbonat<sub>7</sub> eingesetzt werden, ein Gerüststoffmaterial zugesetzt, das befähigt ist, die freien Metallionen komplex zu binden oder zu fällen. Dies ermöglicht es, daß das organische Detergens seine Reinigungsfunktion unbehindert durch die freien Metallionen ausübt. Außerdem verhindert die Entfernung der freien Metallionen das Auftreten einer Wechselwirkung zwischen Schmutz und freien Metallionen. Einige Gerüststoffe, z.B. wasserlösliche Polyphosphate, bilden mit den freien Metallionen einen löslichen Komplex. Andere Gerüststoffe, z.B. die wasserlöslichen Salze von Carbonaten, sind unter Ausbildung von Fällungen wirksam. Leider verringern einige der Gerüststoffe, wie sie in Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen verwendet werden, den Gehalt an freien Metallionen nicht rasch genug. Dies bedeutet, daß der Gerüststoff mit dem organischen Detergens und dem Schmutz hinsichtlich der freien Metallionen konkurrenziert. Das Ergebnis besteht darin, daß zwar ein Teil der freien Metallionen durch den Gerüststoff abgefangen oder komplex gebunden wird, ein Teil aber mit dem organischen Detergens und dem Schmutz reagiert. In dem Ausmaß, in dem die zuletzt genannten beiden Bedingungen auftreten, wird die Reinigungsleistung des organischen Detergens vermindert.

Demgemäß besteht ein Bedarf für eine Zusammensetzung zur raschen Verringerung der Konzentration an freien Metallionen in einer wässrigen Lösung.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung und insbesondere eine Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die zur raschen Verringerung des Gehaltes an freiem Metallion einer wässrigen Lösung befähigt ist.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht in der Schaf-

2321001

4

fung einer Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, durch die die Verringerung des Gehaltes an freiem Metallion unter Schaffung von Wachstumsstellen für das rasche Wachsen wasserunlöslicher Salze dieser freien Metallionen bewirkt wird.

Alle im Rahmen der vorliegenden Erfindung angegebenen Prozentsätze sind, soweit nicht etwas anderes angegeben ist, Gewichtsprozentsätze.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die befähigt ist, beim Zusatz zu einer wässrigen Lösung in dieser die Konzentration an freien Metallionen rasch zu verringern, besteht im wesentlichen:

- (a) aus einem Material, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit den freien Metallionen befähigt ist; und
- (b) aus einem Kristallisations-Impfmaterial, das Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt zu liefern befähigt ist, so daß eine rasche Fällung des Reaktionsproduktes bewirkt und dabei die Konzentration an freiem Metallion verringert wird.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind befähigt, den Gehalt des Wassers der freien Metallionen rasch zu verringern. Ein besonders bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf im wesentlichen trockene Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die für die Verwendung in wässrigen Lösungen bestimmt sind, welche wasserlösliche organische Detergentien und Materialien enthalten, die die rasche Verringerung des Gehaltes der wässrigen Lösung an freien Metallionen bewirken.

Unter "freien Metallionen" werden im Rahmen der Erfindung alle mehrwertigen Metallionen, die im Wasser vorkommen, zu-

5

2321001

sammengefaßt. Im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen sind die freien Metallionen, welche zu entfernen als besonders wünschenswert anzusehen sind, jene Ionen, die die Leistung eines Detergens beeinträchtigen, z.B. Kalzium-, Magnesium-, Eisen- und Aluminiumionen.

Die Zusammensetzung, die zur raschen Verringerung freier Metallionen in einer wässrigen Lösung befähigt ist, enthält als einen ihrer wesentlichen Bestandteile ein wasserlösliches Material, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit den freien Metallionen befähigt ist. Unter wasserunlöslichem Reaktionsprodukt ist ein Material zu verstehen, das eine Wasserlöslichkeit von weniger als  $1,4 \times 10^{-2}$  Gew.-% bei  $25^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise weniger als  $7,2 \times 10^{-3}$  Gew.-% bei  $25^{\circ}\text{C}$ , aufweist. Beispiele solcher Materialien sind wasserlösliche Salze aus der Gruppe der Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate, Silicate, Aluminate, Oxalate und Salze von Fettsäuren, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. Wasserlösliche Kationen solcher Materialien sind Natrium, Kalium, Ammonium und substituiertes Ammonium, z.B. Triäthanolamin. Der Beitrag, der z.T. durch diese Verbindungen geliefert wird, besteht darin, daß sie ein Anion liefern, welches zur Umsetzung mit einem freien Metallion befähigt ist, wobei ein wasserunlösliches Reaktionsprodukt gebildet wird. Dieses Reaktionsprodukt wird aus der Lösung, wie nachstehend erörtert, wirksam und rasch entfernt.

Die zweite wesentliche Komponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist ein Kristallisations-Impfmaterial, das zur Bildung von Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt des Anions der ersten Komponente dieser Zusammensetzung und der freien Metallionen befähigt ist. Das Vorliegen dieses Kristallisations-Impfmaterials ermöglicht die rasche Fällung des Reaktionsproduktes und daher die rasche Verringerung des Gehaltes an freiem Metallion. Unter rascher Ver-

ringierung der Konzentration an freiem Metallion ist die Verringerung des Gehaltes eines besonderen freien Metallions auf eine Konzentration von weniger als 0,0084 g/l (0,5 grains je Gallone) innerhalb von 120 Sekunden nach Zugabe der Zusammensetzung gemäß der Erfindung zu Wasser, vorzugsweise auf weniger als 0,0017 g/l (0,1 grains/Gallone) innerhalb 30 Sekunden zu verstehen. Im Rahmen der Erfindung wird der Gehalt einer wässrigen Lösung an freiem Metallion als Anzahl der Gramm Kalziumcarbonat pro Liter (grains/Gallone) äquivalenter Mengen ausgedrückt.

Ein beliebiges Kristallisations-Impfmaterial, das eine Wachstumsstelle für das Reaktionsprodukt der freien Metallionen und der erstgenannten Komponente der Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung liefert, ist geeignet. Das Impfmaterial braucht nicht das gleiche Anion oder Kation des Materials aufzuweisen, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit den freien Metallionen befähigt ist. Beispiele von Kristallisations-Impfmaterialien sind wenig lösliche Verbindungen, d.h. solche Verbindungen, die in Wasser innerhalb von etwa 120 Sekunden bei 25°C nicht vollständig aufgelöst werden. Veranschaulichende Beispiele für solche Verbindungen sind Kalziumcarbonat, Kalzium- und Magnesiumoxalat, Bariumsulfat, Kalzium-, Magnesium- und Aluminiumsilicate, Kalzium- und Magnesiumoxid, Kalzium- und Magnesiumsalze von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Kalzium- und Magnesiumhydroxid, Kalziumfluorid, Bariumcarbonat und gemischte Salze, wie Kalzium/Magnesiumsilicate und Kalzium/Aluminiumsilicate. Unlösliche Cellulose-derivate, z.B. Cellulose-Linters, sind weitere Beispiele für Kristallisations-Impfmaterialien, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind. Diese Aufzählung ist für die Kristallisations-Impfmaterialien, wie sie im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, repräsentativ und soll nicht andere Verbindungen ausschließen, die zur Verwendung im Rahmen der Erfindung brauchbar sind.



2321001

Ein wesentliches Kennmerkmal des Kristallisations-Impfmaterials besteht darin, daß es eine Maximalabmessung der Teilchen von weniger als 20 Mikron, vorzugsweise von 0,01 Mikron bis 5 Mikron, aufweist. Das Erfordernis für eine Teilchengröße des Kristallisations-Impfmaterials von weniger als 20 Mikron ist dadurch gegeben, weil so viel wie möglich Impfmateriale-Oberflächenbereiche je Gewichtseinheit des Impfmaterials vorliegen sollen, um die größtmögliche Leistung der Gesamtzusammensetzung zu erzielen. Dies bedeutet, daß dann, falls die Impfteilchengröße zu groß ist, das Wachstum der wasserunlöslichen Reaktionsprodukte zu gering sein wird, mit dem Ergebnis, daß die Verminderung des Gehaltes an freien Metallionen nicht rasch genug erfolgen wird.

Die Menge des Kristallisations-Impfmaterials, das den Zusammensetzungen einverleibt wird, hängt vom Gehalt an freien Metallionen des Wassers ab, dem die Zusammensetzung zugesetzt wird, der Temperatur des Wassers, dem speziellen Material, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen befähigt ist, und der Menge der wirksamen Oberflächenbereiche des Impfmaterials je Gewichtseinheit. Vorzugsweise besteht die Zusammensetzung im wesentlichen aus dem zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen befähigten Material und dem Kristallisations-Impfmateriale im Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 100 : 1, vorzugsweise von 1 : 3 bis 20 : 1.

Die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung können als Zusätze verwendet werden, die dem Waschwasser vor der Zugabe einer Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zugefügt werden, oder können Teil einer Gesamt-Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung sein.

./.

2321001

Die bevorzugte Zusammensetzung gemäß der Erfindung ist eine im wesentlichen trockene Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die im wesentlichen aus (a) einem wasserlöslichen organischen Detergens aus der anionische, nicht-ionische, zwitterionische und ampholytische Detergentien umfassenden Gruppe, (b) einem zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen befähigten Materials und (c) einem Kristallisations-Impfmaterial besteht. Das zusammen mit den Komponenten (b) und (c) verwendete Detergens darf selbst die Wirkung des Impfkristalls nicht stören, d.h., daß die Geschwindigkeit der Reduktion des freien Metallionengehaltes teilweise von den Anfangskonzentrationen der freien Metallionen in Lösung und dem Anion des zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigten Materials abhängt. Ein beliebiges Detergens, das die Wirkkonzentration der Materialien verringert, wird im Rahmen der Erfindung als Stördetergens bezeichnet. Beispielsweise sind gewisse anionische Detergentien befähigt, mit freien Metallionen in Lösung in Wechselwirkung zu treten, so daß diese Ionen am Wachsen an dem Kristallisations-Impfmaterial gehindert werden.

Eine weitere Möglichkeit, durch die, wie angenommen wird, ein Detergens die Funktion des Impfkristalls stören kann, ist dessen Adsorption an der Oberfläche des Impfkristalls. Die Verringerung der wirksamen Wachstumsstellenbereiche hat die Wirkung der Verlangsamung der Geschwindigkeit, mit der freie Metallionen aus der Lösung entfernt werden.

Es ist zu berücksichtigen, daß bei bestimmten Konzentrationen des Kristallisations-Impfmaterials und des zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigten Materials ein spezielles organisches Detergens nicht störend sein wird, während bei anderer Konzentration das gleiche Detergens störend sein könnte. Im Rahmen der Erfin-

dung wird unter nicht störendem Detergens ein wasserlösliches Detergens verstanden, das das Material zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes und das Kristallisations-Impfmaterial an deren Wirkung, d.h. der Verringerung des freien Metallionengehaltes auf weniger als 0,0084 g/l Kalziumcarbonat je l Wasser innerhalb von 120 Sekunden nicht hindert. Ob ein spezielles Detergens die Funktion der anderen Komponenten stört oder nicht, kann durch Routineversuch ermittelt werden.

Es wurde gefunden, daß die Störung gewisser Detergentien verringert werden kann, indem die Löslichkeit dessen, was ein störendes Detergens sein würde, so eingeschränkt wird, daß die Freisetzung des Detergens in der Waschlösung während wenigstens 15 Sekunden, vorzugsweise 30 bis 120 Sekunden, verzögert wird. Durch Verzögerung der Einführung des organischen Detergens in die Waschlösung steht genügend Zeit für das wasserunlösliche Reaktionsprodukt zur Verfügung, in welcher es auf dem Kristallisations-Impfmaterial wachsen kann. Nachdem dies geschehen ist, wird das Detergens freigesetzt.

Eine Methode zur Einschränkung der Wasserlöslichkeit des wasserlöslichen Detergens besteht im Einschließen desselben in ein Material, das anfänglich das Detergens von der Waschlösung isoliert und so dessen Auflösung verzögert. Ein spezielles Überzugsmaterial, das zum Einschluß des Detergens verwendet wird, muß wasserlöslich oder wasserdispergierbar sein. Es können beliebige geeignete Materialien als Überzugsmittel verwendet werden, wie die Fettalkohole, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Mineralöl, Fettsäureamidverbindungen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen (entweder primäre Amide oder die entsprechenden Monoäthanolamide, Isopropanolamide und Diäthanolamide), und die Äthylenoxidreaktionsprodukte von Fettalkoholen oder Amiden mit bis zu etwa 5 Molen Äthylenoxid. Fettsäuren, vor-

zugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Talgfettsäuren u.dgl., sind ebenfalls geeignete Überzugsmaterialien. Andere Überzugsmaterialien sind die wachsähnlichen Polymere von Äthylenglykol, wie Carbowax 1500, 2025 und 4000. Die löslichen Stärken und Dextrine sind ebenfalls Beispiele für Überzugsmittel, die im Rahmen der Erfindung brauchbar sind. Weitere Überzugsmaterialien umfassen anorganische kristalline Materialien.

Zum Aufbringen des Überzugsmaterials auf dem Detergens kann in beliebiger geeigneter Weise vorgegangen werden. Es wird bevorzugt, das Überzugsmaterial in einem entsprechenden Lösungsmittel aufzulösen, zu suspendieren oder zu dispergieren bzw. es durch Erhitzen in geschmolzene Form zu bringen und dann auf granuliertes Detergensmaterial aufzusprühen oder in anderer Weise aufzubringen. Zur Erleichterung des Überziehens werden die Detergentien im allgemeinen mit einem im wesentlichen trockenen Material vermischt und anschließend überzogen. Vorzugsweise ist das so gemischte Material ein Bestandteil, der normalerweise in einer Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung enthalten ist, z.B. ein wasserlösliches Alkalimetallsilikat, das ein  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,6 : 1,0 bis 3,2 : 1,0 aufweist, oder ein Alkalimetallsulfat.

Eine weitere Methode zur Einschränkung der Wasserlöslichkeit des wasserlöslichen Detergens besteht im Vermischen des Detergens mit einer im wesentlichen trockenen Komponente, wie dem oben erwähnten Silicat oder Sulfat, und anschließendem Verdichten der Mischung. Dabei wird Druck auf die Mischung ausgeübt, um sie dichter zu machen und gleichzeitig wird deren Löslichkeitgeschwindigkeit im Wasser vermindert. Das Ausmaß der Kompaktheit, die notwendig ist, um den Kontakt des Detergens mit dem Wasser während wenigstens 15 Sekunden, vom Einbringen der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung in das Wasser, zu verzögern, kann durch Routineversuch ermittelt werden.

M

2321001

Praktisch reagieren, falls die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung einer wässrigen Waschlösung zugesetzt wird, die freien Metallionen sofort mit dem Anion des zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigten Materials. Das entstehende Reaktionsprodukt beginnt sofort an dem Impfkristall zu wachsen. Dies deshalb, weil das Kristallisations-Impfmaterial Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt liefert, das Reaktionsprodukt sich daran assoziiert und seiner Wirkung nach aus der Waschlösung als ein wasserunlösliches Material ausfällt. Außerdem assoziieren sich freie Metallionen und Anionen, die durch das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigte Material zugeführt werden, einzeln mit dem Kristallisations-Impfmaterial - wodurch die Wirkung einer Verringerung des Gehaltes der wässrigen Lösung an freien Metallionen eintritt. Nachdem die rasche Fällung des wasserunlöslichen Produktes eingetreten ist, wird das das Detergens einschließende Material (falls das Detergens nach der Überzugsmethode in seiner Löslichkeit eingeschränkt worden ist) gelöst oder wegdispergiert, wobei es in die Lösung des Wasch- und Reinigungsmaterials freigesetzt wird. Als Folge der oben angegebenen aufeinanderfolgenden Schritte ist das Detergens befähigt, seine Reinigungsfunktion unbehindert durch das Vorliegen freier Metallionen auszuüben.

Beim Fehlen der Einkapselung des störenden Detergens wird der Fällungsprozeß dadurch gestört. Die Wirkung davon wird sein, daß die rasche Verringerung der im Wasser vorliegenden freien Metallionen nicht eintreten wird. Als Folge davon würde der Gehalt an freiem Metallion nicht rasch verringert, sondern das freie Metallion würde mit dem Detergens oder Schmutz reagieren. Das Ergebnis würde ein Reaktionsprodukt in einer Form sein, die sich auf dem Gewebe ablagern kann und diesem ein unsauberes Aussehen, eine stumpfe Farbe und einen starren Griff verleiht.

Ein weiteres, nicht störendes Detergens ist eine Kombination aus (1) einem eingeschränkt wasserlöslichen Salz einer Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei dem eingeschränkten Salz eine Lösungsverzögerung von wenigstens 15 Sekunden nach der Zugabe zum Wasser erteilt worden ist und (2) einem wasserlöslichen anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder ampholytischen synthetischen organischen Detergens, das die Fähigkeit besitzt, die mehrwertigen, wasserunlöslichen Metallsalze der Fettsäuren zu dispergieren.

Es kann eine beliebige Methode zur Löslichkeitseinschränkung der wasserlöslichen Fettsäuresalze verwendet werden. Unter dem Ausdruck "Einschränkung", wie er im Rahmen der Erfindung verwendet wird, ist eine Verzögerung des Inlösunggehens des eingeschränkten Materials zu verstehen. Im Zusammenhang mit dem Fettsäuresalz erfolgt eine Verzögerung des Inlösunggehens während weniger als 15 Sekunden, vorzugsweise 30 bis 120 Sekunden. Beim Fehlen der Verzögerung des Inlösunggehens des Fettsäuresalzes würde das Fettsäuresalz sofort mit den freien Metallionen reagieren. Diese Reaktion erfolgt rascher als die Verringerung der freien Metallionen durch die Wirkung des Kristallisations-Impfmateri- als. Die entstehende Bildung von Seifenfällung erfolgt in viel größerer Menge als für den Fall, daß das Fettsäuresalz beim Inlösunggehen eine Verzögerung erfährt. Der größere Betrag der Seifenfällungsbildung führt zu einem weniger zufriedenstellenden Detergensprodukt, was die Reinigungseigenschaft betrifft. Die Methoden zur Einschränkung der Wasserlöslichkeit wasserlöslicher Fettsäuresalze sind die gleichen wie jene, die zur Einschränkung der Löslichkeit der Stördetergentien verwendet werden.

Die andere Komponente dieser Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, welche ein eingeschränkt wasserlösliches Salz einer Fettsäure enthält, ist ein wasserlösliches orga-

13

2321001

nisches synthetisches Detergens aus der anionische, nicht-ionische, zwitterionische und ampholytische Detergentien umfassenden Gruppe. Die mehrwertigen Metallsalze, die durch die restlichen freien Metallionen, wie Kalzium und Magnesium, und das Fettsäuresalz entstehen, sind wasserunlöslich und in Abwesenheit des synthetischen Detergens zeigen sie die Tendenz, sich auf Geweben abzuscheiden. Die Wirkung davon ist das Auftreten eines unsauberen Aussehens. Durch Einverleibung des synthetischen Detergens in die Zusammensetzung werden die unlöslichen Fettsäuresalze dispergiert. Außerdem kann das synthetische Detergens seine Reinigungsfunktion unbehindert durch freie Metallionen ausüben.

Wie oben erörtert wurde gefunden, daß einige wasserlösliche Detergentien die Wirkung haben, das Kristallisations-Impfmaterial störend zu beeinflussen. Die Verwendung dieser störenden Detergentien als Dispergiermittel unlöslicher Salze von Fettsäuren soll daher vermieden werden, außer es wird die Störung durch Einschränkung der Löslichkeit dessen, was ein störendes Detergens sein würde, in der Weise verringert, daß eine Verzögerung der Freisetzung des Detergens in die Waschlösung für wenigstens 15 Sekunden, vorzugsweise 30 bis 120 Sekunden, bewirkt wird. Durch Verzögerung der Einführung des Detergens in die Waschlösung steht für das wasserunlösliche Reaktionsprodukt genügend Zeit zur Verfügung, in der es am Kristallisations-Impfmaterial wachsen kann. Nachdem dies erfolgt ist, wird das organische synthetische Detergens freigesetzt.

Die verschiedenen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, wie sie oben beschrieben worden sind, sind außerordentlich leistungsfähig bei der Reinigung verschmutzter Gewebe auf Grund des Umstandes, daß die Konzentration der freien Metallionen, wie sie normalerweise im Waschwasser vorliegt, rasch durch die anderen beiden Komponenten verringert wird, wobei es dem Detergens ermöglicht wird, seine

2321001

Reinigungsfunktion unbehindert durch Wechselwirkungen freien Metallions mit Detergens oder Schmutz auszuüben.

Die Mengen jeder Komponente dieser bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen betragen 5 bis 50 %, vorzugsweise 15 bis 30 %, eines wasserlöslichen, nicht störenden organischen Detergens aus der anionische, nichtionische, zwitterionische und ampholytische Detergentien umfassenden Gruppe, 20 bis 80 %, vorzugsweise 20 bis 50 %, eines zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen befähigten Materials und 0,1 bis 60 %, vorzugsweise 0,5 bis 40 %, eines Kristallisations-Impfmaterials. Die Materialien, die zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigt sind, und das Kristallisations-Impfmaterial sind oben beschrieben und durch Beispiele veranschaulicht worden.

Wenn in der Praxis die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung gemäß der Erfindung zu einer wässrigen Waschlösung zugesetzt wird, welche verschmutzte Gewebe enthält, so reagieren die freien Metallionen sofort mit dem Anion des Materials, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigt ist. Das entstehende Reaktionsprodukt beginnt sofort an dem Impfkristall zu wachsen. Dies deshalb, weil das Kristallisations-Impfmaterial Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt liefert, das Reaktionsprodukt sich damit assoziiert und im Ergebnis aus der Waschlösung als wasserunlösliches Material ausfällt. Außerdem assoziieren sich freie Metallionen und Anionen, die in dem zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigten Material zugeführt werden, einzeln mit dem Kristallisations-Impfmaterial - wobei die Wirkung eintritt, daß der Gehalt der wässrigen Lösung an freiem Metallion verringert wird.

Eine Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die

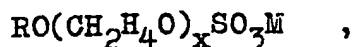


2321001

ein wasserlösliches Carbonatsalz als das zur Bildung des wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigte Material und Kalziumcarbonat als das Impfkristallmaterial enthält, ergibt ein Fällungsprodukt, das sich zwischen dem Kalziumion, welches mit dem Wasser zugeführt wird, und dem Anion des Alkalimetallcarbonats bildet, welches im Waschwasser suspendiert bleibt und sich nicht auf Geweben ablagert. Die Wirkung davon besteht darin, daß die Fällung beim Entfernen des Waschwassers und während des Spülens leichter abgetrennt wird.

Die wasserlöslichen nicht störenden organischen Detergentien, die im Rahmen der Erfindung Anwendung finden, werden aus der anionische, nichtionische, zwitterionische und ampholytische Detergentien umfassenden Gruppe ausgewählt. Beispiele solcher Detergentien sind nachstehend angegeben.

Anionische organische Detergentien umfassen Alkalimetallseifen und die Alkalimetallsalze organischer Schwefelsäurereaktionsprodukte, wie Natriumalkylsulfat und Natriumalkylbenzolsulfonat. Ein bevorzugter Typ von anionischen Detergentien für die Verwendung in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen gemäß der Erfindung sind Alkyläthersulfate, insbesondere äthoxylierte Fettalkoholsulfate. Diese äthoxylierten Fettalkoholsulfate haben die Formel



worin

R Alkyl oder Alkenyl mit etwa 10 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen,

x 1 bis 30 und

M ein salzbildendes Kation, vorzugsweise Natrium oder Kalium,

bedeuten. Sie sind Kondensationsprodukte von Äthylenoxid und einwertigen Alkoholen, wobei diese Produkte dann sulfatiert und neutralisiert werden.

Besonders bevorzugte Alkyläthersulfate zur Verwendung im Rahmen der Erfindung haben eine durchschnittliche (arithmetische) Kohlenstoffkettenlänge innerhalb des Bereiches von etwa 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 14 bis 15 Kohlenstoffatomen; und einen mittleren (arithmetischen) Äthoxylierungsgrad von etwa 1 bis 4 Molen Äthylenoxid, vorzugsweise von etwa 2 bis 3 Molen Äthylenoxid.

Ferner haben Alkyläthersulfatgemische, die die oben angegebene mittlere Kohlenstoffkettenlänge und den mittleren Äthoxylierungsgrad aufweisen, im wesentlichen eine spezielle Verteilung der Kohlenstoffkettenlängen und der Äthoxylierungsgrade. Solche Mischungen enthalten etwa 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% Gemisch von C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, etwa 50 Gew.-% bis 75 Gew.-% Gemisch aus C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, etwa 20 Gew.-% bis 45 Gew.-% Gemisch von C<sub>16-17</sub>-Verbindungen und etwa 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% Gemisch von C<sub>18-19</sub>-Verbindungen. Außerdem enthalten solche Alkyläthersulfatgemische etwa 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% Gemisch von Verbindungen, die einen Äthoxylierungsgrad von 0, etwa 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8.

Solche Mischungen enthalten vorzugsweise etwa 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% Gemisch von C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, etwa 55 Gew.-% bis 70 Gew.-% Gemisch von C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, etwa 25 Gew.-% bis 40 Gew.-% Gemisch von C<sub>16-17</sub>-Verbindungen und etwa 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Gemisch von C<sub>18-19</sub>-Verbindungen. Außerdem enthalten solche bevorzugte Alkyläthersulfatgemische etwa 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 0, etwa 50 Gew.-% bis 65 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von

17

2321001

1 bis 4, etwa 12 Gew.-% bis 22 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8.

Besonders bevorzugte Alkyläthersulfatgemische enthalten etwa 0,1 Gew.-% bis 3,5 Gew.-% Gemisch von C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, etwa 58 Gew.-% bis 66 Gew.-% Gemisch von C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, etwa 30 Gew.-% bis 36 Gew.-% Gemisch von C<sub>16-17</sub>-Verbindungen und 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Gemisch von C<sub>18-19</sub>-Verbindungen. Außerdem enthalten solche in hohem Maße bevorzugte Alkyläthersulfatgemische etwa 20 Gew.-% bis 22 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 0, etwa 55 Gew.-% bis 62 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 15 Gew.-% bis 20 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8.

Beispiele von Alkyläthersulfatgemischen, die in die oben angegebenen Bereiche fallen, sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tab.: ./.

2321001

T a b e l l e :

Kennmerkmale des Gemisches:	Alkyläthersulfat-Gemisch Nr.:				
Mittlere Kohlenstoffkettenlänge (Zahl der C-Atome)	I	II	III	IV	V
	14,86	14,68	14,86	14,88	14,82
12-13 C-Atome (Gew.-%)	4	1	1	3	7
14-15 C-Atome (Gew.-%)	55	65	65	57	53
16-17 C-Atome (Gew.-%)	35	33	33	38	37
18-19 C-Atome (Gew.-%)	6	1	1	2	3
Mittlerer Äthoxylierungsgrad (Anzahl der Mole Äthylenoxid)	1,98	2,25	2,25	3,0	3,2
0 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	15	21	4	18	27
1-4 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	47	59	84	55	60
5-8 Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	11	17	12	22	18
9 <sup>+</sup> Mole Äthylenoxid (Gew.-%)	1	3	0,1	5	4
Salz	K	Na	Na	Na	K

Alkyläthersulfatgemische, wie jene, die oben beschrieben sind, können durch übliche Öl- oder Fettreduktion, Äthoxylierung, Sulfatierung und Neutralisationsverfahren (s.z. B. US-PS'n Nr. 3,309,392, Nr. 3,598,747 und Nr. 3.660,313)

2321001

erhalten werden. Übliche Destillations- und Abstreifverfahrensweisen werden angewendet, um Gemische zu erhalten, die die erforderlichen speziellen Kohlenstoffkettenlängen und Äthoxylierungsgrade aufweisen.

Nichtionische organische Detergentien umfassen Verbindungen, die durch Kondensation von Alkylenoxidgruppen mit einer organischen hydrophoben Verbindung gebildet werden, die aliphatischer oder alkylaromatischer Natur sein kann. Dazu gehören auch die Aminoxide, wie Dimethylalkylaminoxid, deren Alkylgruppe etwa 10 bis etwa 18 Kohlenstoffatome enthält.

Ampholytische Detergentien umfassen Verbindungen, wie aliphatische Derivate heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, worin der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann, und worin einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und wenigstens einer eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. Carboxy, Sulfo oder Sulfato, enthält. Zwitterionische Detergentien umfassen Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium- und Phosphonium- oder tertiärer Sulfonium-Verbindungen, worin das kationische Atom Teil eines heterocyclischen Ringes sein kann und worin wenigstens ein aliphatischer Substituent eine anionische wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. Carboxy, Sulfo, Sulfato, Phosphato oder Phosphono, enthält.

Weitere wasserlösliche organische Detergentien, die zu den Klassen der anionischen, nichtionischen, ampholytischen und zwitterionischen Detergentien gehören, sind in der deutschen Patentanmeldung P 23.18 930.2 beschrieben.

Bevorzugte Detergentien sind die wasserlöslichen organischen nichtionischen Detergentien, die wasserlöslichen

Salze der Schwefelsäureester des Reaktionsproduktes eines Mols eines höheren Fettalkohols, d.h. eines solchen, der 10 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, mit 3 bis 12 Molen Äthylenoxid, wie oben erläutert, und Dimethylalkylammonio-  
propan- oder Hydroxypropansulfonat, worin die Alkylgruppe 12 bis 16 Kohlenstoffatome enthält. Die nichtionischen Detergentien auf Basis äthoxylierten Alkohols mit Alkylkettenlängen von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und 4 bis 13 Äthylenoxidresten, die Alkyläthersulfate, wie sie oben erörtert sind, und Dimethylalkylammonio-  
propansulfonate oder die 2-Hydroxypropanderivate davon werden besonders bevorzugt, da gefunden wurde, daß diese Detergentien nicht störende Detergentien bei allen Konzentrationen des Kristallisations-Impfmaterials und des zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigten Materials sind.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden mit dem Detergens unter Bildung von flockenförmigen, körnigen oder pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die im wesentlichen trocken sind, vereinigt. Im allgemeinen beträgt die Wassermenge, die darin enthalten ist, um eine solche Zusammensetzung zu ergeben, weniger als 10 % Gesamtwassergehalt.

Beliebige der üblichen Zusätze, Verdünnungsmittel und Beigaben für Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen können den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen zugesetzt werden. Beispielsweise können dabei Parfums, Antitrübungsmittel, inerte Salze, wie Natriumsulfat, Antiredepositionsmittel, Fluoreszenzstoffe, Schaumverstärker, Schaumbremsen u.dgl. verwendet werden.

Im allgemeinen wird die Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung dem Wasser unter Bildung einer wässrigen Lösung zugesetzt, die 0,02 bis 1,0 % der Zusammensetzung enthält. Verschmutzte Gewebe werden mit der Lösung etwa

21

2321001

5 bis 30 Minuten gewaschen. Wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Vorwaschzusatz benutzt, so werden 0,02 % bis 1,0 % einer Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die ein alkalisches Gerüststoffsalt und ein wasserlösliches organisches Detergens in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 10 bis etwa 10 : 1 enthält, anschließend zugegeben.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung:

**B e i s p i e l 1 :** 3 identische wässrige Lösungen, die 0,12 g/l (7 grains/Gallone) freie Metallionen enthalten und eine Temperatur von 48°C aufweisen, werden bereitgestellt. In Lösung Nr. 1 gibt man Natriumcarbonat, um eine Lösung herzustellen, die 0,032 % Natriumcarbonat enthält. In Lösung Nr. 2 gibt man Natriumcarbonat und Kalziumcarbonat. Die Gewichtsprozentsätze betragen 0,032 % Natriumcarbonat und 0,01 % Kalziumcarbonat. Lösung Nr. 3 erhält einen Zusatz von Natriumcarbonat, Natriumsesquicarbonat, Kalziumcarbonat und einem äthoxylierten sekundären Alkohol mit 9 Äthylenoxideinheiten und einer durchschnittlichen Alkylkettenlänge von 13 Kohlenstoffatomen in Mengen, um Konzentrationen von 0,032 %, 0,023 %, 0,008 % bzw. 0,025 % einzustellen. Die mittlere maximale Teilchengröße des Kalziumcarbonats beträgt 5 Mikron. Der Betrag an freier Kalziumionenkonzentration, berechnet als Kalziumcarbonat, wurde 30 Sekunden, 60 Sekunden und 120 Sekunden, gerechnet vom Zeitpunkt des Zusatzes jeder Lösung, ermittelt. Die Ergebnisse waren folgende:

	0 Sekunden: g/l (grains)	30 Sekunden: g/l (grains)	60 Sekunden: g/l (grains)	120 Sekunden: g/l (grains)
Lösung Nr. 1	0,12 (7)	0,036 (2,1)	0,031 (1,8)	0,017 (1,0)
Lösung Nr. 2	0,12 (7)	0,01 (0,6)	0,0051 (0,3)	0,0025 (0,15)
Lösung Nr. 3	0,12 (7)	0,007 (0,4)	0,0034 (0,2)	0,0025 (0,15)

2321001

Die obigen Versuche zeigen, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, d.h. jene Zusammensetzungen, die den Lösungen Nr. 2 und Nr. 3 zugesetzt wurden, zu einer beschleunigten Verringerung der Konzentration freien Metallions einer wässrigen Lösung, bezogen auf die Geschwindigkeit der Verringerung der Konzentration von freien Metallionen der Lösung Nr. 1 führen.

**B e i s p i e l 2 :** Die folgenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen wurden hinsichtlich Reinigungsleistung geprüft.

	<u>Zusammen- setzung A:</u>	<u>Zusammen- setzung B:</u>
Natriumcarbonat	25 %	25 %
Kalziumcarbonat (maximale Teilchen- größe = 10 Mikron)	-	20 %
Natriumsalz eines sulfatierten C <sub>16</sub> - Alkyls, das mit 3 Molen Äthylenoxid äthoxyliert ist	20 %	20 %
Natriumsilicat (Verhältnis SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 2,0)	20 %	10 %
Natriumsulfat	33 %	23 %
Rest (Wasser)	2 %	2 %

Waschlösungen mit einer Wasserhärte von 0,12 g/l (7 grains) mit einer Temperatur von 38°C (100°F) und einem Gehalt von 0,12 % der zu prüfenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung wurden hergestellt. In jede der beiden Waschmaschinen, welche die Lösungen enthalten, wird ein Satz von 8 in ähnlicher Weise verschmutzten Halblappen gegeben. Jeder ganze Lappen wurde in die Hälfte geschnitten, wobei die einzelnen Hälften Bestandteile jedes Satzes bilden. Ein Satz von Lappen wurde 10 Minuten mit Zusammenset-



93

2321001

zung A gewaschen, während der andere Satz von Lappen 10 Minuten mit Zusammensetzung B gewaschen wurde. Am Ende des Waschabschnittes wurden die Lappen gespült, getrocknet und beurteilt. Die Beurteilung erfolgte durch Besichtigung, wobei jeder Halblappen geprüft und mit einer Zahl bewertet wurde, die zwischen 0 für einen nicht gewaschenen verschmutzten Lappen und 10 für einen völlig unverschmutzten Lappen liegt.

Die Ergebnisse des Versuchs liegen bei den folgenden Werten:

Beurteilung:

Zusammensetzung A	5
Zusammensetzung B	8

Der obige Versuch zeigt, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung, d.h. Zusammensetzung B, signifikant besserreingt als die zum Stande der Technik gehörende Zusammensetzung A..

**B e i s p i e l 3 :** Es wird das Beispiel 2 mit der Abänderung wiederholt, daß das Kalziumoxid mit einer ähnlichen Teilchengröße an Stelle des Kalziumcarbonats bei derselben Konzentration eingesetzt wird; dabei werden im wesentlichen gleiche Ergebnisse erhalten.

**B e i s p i e l 4 :** Man wiederholt das Beispiel 2 mit der Abänderung, daß ein mit 6 Molen Äthylenoxid äthoxylierter Kokosnußalkohol an Stelle des Sulfat-C<sub>16</sub>-äthoxylats eingesetzt wird. Die erhaltenen Ergebnisse liegen bei folgenden Werten:

Beurteilung:

Zusammensetzung A	4
Zusammensetzung B	7

24 2321001

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen noch näher:

Beispiel 5 :

Natriumoxalat	1 Teil
Kalziumoxalat	10 Teile

Beispiel 6 :

Kaliumsesequi- carbonat	100 Teile
Aluminiumsili- cat	1 Teil

Beispiel 7 :

Natriumcarbonat	75 %
Magnesiumoxid	0,1 %
Natriumsilicat (Verhältnis $\text{SiO}_2$ : $\text{Na}_2\text{O} = 1,6$ )	5 %
Natriumsulfat	5 %
Natriumsalz eines sulfatierten $\text{C}_{12}$ - Alkyls, das mit 5 Molen Äthylenoxid äthoxyliert ist	10 %
Wasser	4,9 %

Beispiel 8 :

Natriumsalz von Talgfettsäure	40 %
Kalziumhydroxid	10 %
$\text{C}_{12}$ -Dimethylamin- oxid	47 %
Wasser	3 %

85

2321001

**B e i s p i e l 9 :** Zur Veranschaulichung des Einschusses von störenden Detergentien zur Einschränkung ihrer Löslichkeitsgeschwindigkeit wurden die folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

	<u>Zusammen-</u> <u>setzung A:</u>	<u>Zusammen-</u> <u>setzung B:</u>
Natriumcarbonat	40 %	40 %
Kalziumcarbonat	20 %	20 %
Natrium-linear-C <sub>12</sub> -alkylbenzolsulfonat	15 %	-
Natrium-linear-C <sub>12</sub> -alkylbenzolsulfonat, eingeschlossen in PEG-4000	-	18 %
Natriumsilicat (Verhältnis SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 2,0)	10 %	10 %
Natriumsulfat	13 %	10 %
Wasser	2 %	2 %

PEG-4000 ist ein Polyäthylenglykol, das ein Molekulargewicht von etwa 4000 aufweist. Das eingeschlossene Sulfonat macht, bezogen auf Basis der Gesamtzusammensetzung, etwa 15 % Sulfonat aus. Die maximale Teilchengröße des Kalziumcarbonats beträgt etwa 10 Mikron. Beim Zusatz zum Wasser wird das Sulfonat in das Wasser nach etwa 60 Sekunden freigesetzt.

Die obigen Zusammensetzungen wurden wie folgt geprüft:

Waschlösungen mit einer Wasserhärte von 0,12 g/l und einer Temperatur von 52°C, die 0,12 % der zu prüfenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung enthalten, werden hergestellt. In jede von 2 Waschmaschinen, die die Lösungen enthalten, gibt man einen Satz von 25 in ähnlicher Weise verschmutzten Gewebelappen. 16 der Lappen waren Halblappen, wobei jeder ganze Lappen in die Hälfte geschnitten wurde und die einzelnen Hälften Bestandteile jedes Satzes sind. Diese Lappen werden mit Körperschmutz, der vom Gesicht

2321001

26

stammt, verschmutzt. Die anderen Lappen bestehen aus 3 mit Ton verschmutzten, 3 mit Tee verschmutzten und 3 mit Rinderleber verschmutzten Lappen. Ein Satz der Lappen wird 10 Minuten mit Zusammensetzung A gewaschen, während der andere Satz von Lappen 10 Minuten mit Zusammensetzung B gewaschen wird. Am Ende des Waschabschnittes werden die Lappen gespült, getrocknet und beurteilt. Die Beurteilung der mit dem aus dem Gesicht stammenden Körperschmutz verschmutzten Lappen erfolgt durch Besichtigen jedes Halbblappens und Zuordnung einer Zahl im Bereich von 0 für verschmutzte nicht gewaschene Lappen bis 10 für völlig schmutzfreie Lappen. Die mit Ton, Tee und Rinderleber verschmutzten Lappen werden zu Beginn unter Verwendung eines Hunter-Farb-Differenzmeßgerätes beurteilt, wobei diese Ergebnisse auf eine von 0 bis 10 reichende Skala, wie oben im Zusammenhang mit den mit aus dem Gesicht stammenden Körperschmutz verschmutzten Lappen beschrieben, übertragen wurden.

Die Ergebnisse des Versuchs liegen bei den folgenden Werten:

	<u>Körperschmutz aus dem Gesicht:</u>	<u>Ton:</u>	<u>Tee:</u>	<u>Rinder- leber:</u>
Zusammensetzung A	5	3	2	5
Zusammensetzung B	9	7	4	8

Der obige Versuch zeigt, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung, nämlich Zusammensetzung B, eine signifikant bessere Reinigung ergibt als die zum Stande der Technik gehörende Zusammensetzung A.

**B e i s p i e l 10 :** Werden 5 % Kalziumoxid ähnlicher Größe an Stelle des Kalziumcarbonats des Beispiels 9 (der Rest ist Natriumsulfat) eingesetzt, so werden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhalten.

2321001

## Beispiel 11 :

Natriumcarbonat	25 %
Kalziumcarbonat (maximale Teilchengröße 5 Mikron)	10 %
Natrium-linear-C <sub>12</sub> -alkyl- benzolsulfonat	30 %
Natriumsilicat (Verhältnis SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O = 1,6)	15 %
Natriumsulfat	15 %
Wasser	5 %

Das Alkylbenzolsulfonat, Natriumsilicat und Natriumsulfat werden vermischt und dann unter Hindurchführen durch ein Walzenpaar verdichtet. Als Ergebnis dieser Behandlung ist die Löslichkeit des verdichteten Materials in einem solchen Ausmaß verringert, daß das Sulfonat im Wasser erst nach etwa 1 Minute, vom Zeitpunkt des Zusatzes an berechnet, freigesetzt wird.

Die Reinigungsleistung der Zusammensetzung gemäß diesem Beispiel ist ausgezeichnet.

## Beispiel 12 :

Natriumsesquicarbonat	80 %
Kalziumhydroxid (maximale Teilchengröße 0,01 Mikron)	1 %
Natriumtalgalkylsulfat (eingeschlossen in Stärke)	5 %
Natriumsulfat	13 %
Wasser	1 %

./.

2321001

## Beispiel 13 :

Natriumcarbonat	20 %
Natriumaluminat	20 %
Kalziumoxid (maximale Teilchengröße 5 Mikron)	7,5 %
Natrium-C <sub>12</sub> -alkylglyceryl-äthersulfonat, eingeschlossen in Kokosnußfettalkohol	40 %
Natriumsulfat	10 %
Wasser	2,5 %

Beispiel 14 : Zur Veranschaulichung des Wasch- und Reinigungsmittelsystems, das eine Kombination eines beschränkt wasserlöslichen Salzes einer Fettsäure in Kombination mit einem anionischen, nichtionischen, zwitterionischen oder ampholytischen synthetischen organischen Detergens enthält, wurden die folgenden Zusammensetzungen hergestellt.

	<u>Zusammensetzung A:</u>	<u>Zusammensetzung B:</u>
Natriumsesquicarbonat	27 %	27 %
Kalziumcarbonat	10 %	10 %
Natriumsalze eines Gemisches aus Talg- und Kokosnußfettsäure im Verhältnis von 80 : 20	21 %	21 %
Talg- und Kokosnußfettsäure im Verhältnis 80 : 20	15 %	15 %
Natriumsalz von sulfatier-tem Talgalkohol, der mit 3 Molen Äthylenoxid äthoxyliert ist (TAE <sub>3</sub> S)	15 %	15 %
Natriumsilicat (SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O im Verhältnis 2,0)	5 %	5 %
Natriumsulfat	3 %	3 %
Wasser	4 %	4 %

29

2321001

Die maximale Teilchengröße des Kalziumcarbonats betrug etwa 10 Mikron. Bei der Zusammensetzung A wurde das Natriumsalz der Fettsäure zuerst mit der Fettsäure überzogen. Dieses überzogene Material wurde dann mit dem  $\text{TAE}_3\text{S}$ , Natriumsulfat und Natriumsilicat vermischt und unter Verformung zu Nudeln verdichtet. Das Fettsäuresalz und  $\text{TAE}_3\text{S}$  gingen erst etwa 30 Sekunden nach Einbringen des Produktes in Wasser in Lösung. Die Komponenten der Zusammensetzung B gingen im wesentlichen sofort in Lösung.

Die obigen Zusammensetzungen wurden wie folgt getestet:

Es werden Waschlösungen mit einer Wasserhärte von 0,12 g/l hergestellt, die eine Temperatur von  $52^\circ\text{C}$  aufweisen und 0,12 % der zu prüfenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung enthalten. In jede von 2 Waschmaschinen, die die Lösungen enthalten, wird ein Satz von 25 ähnlich verschmutzten Gewebelappen eingebracht. 16 der Lappen waren Halblappen, wobei jeder ganze Lappen in die Hälfte geschnitten wurde und die Hälften Teile jedes Satzes bildeten. Diese Lappen waren mit Körperschmutz, der aus dem Gesicht stammt, verschmutzt. Die anderen Lappen bestanden aus 3 mit Ton verschmutzten, 3 mit Tee verschmutzten und 3 mit Rinderleber verschmutzten Lappen. Jeder Satz der Lappen wird 10 Minuten mit Zusammensetzung A gewaschen, während der andere Satz von Lappen 10 Minuten mit Zusammensetzung B gewaschen wird. Am Ende des Waschabschnittes werden die Lappen gespült, getrocknet und beurteilt. Die Beurteilung der mit Körperschmutz aus dem Gesicht verschmutzten Lappen erfolgt visuell durch Prüfen jedes Halblappens und Zuordnung einer Zahl, die 0 bei einem verschmutzten ungewaschenen Lappen und 10 bei einem vollständig unverschmutzten Lappen beträgt. Die mit Ton, Tee und Rinderleber verschmutzten Lappen wurden zu Beginn unter Verwendung eines Hunter-Farb-Differenzmeßgerätes beurteilt und diese Ergebnisse wurden in eine von 0 bis 10 reichende Skala übertragen, wie sie oben im Zusammenhang mit den mit dem

30

2321001

Körperschmutz aus dem Gesicht verschmutzten Lappen beschrieben ist.

Die Ergebnisse des Versuchs waren die folgenden:

	<u>Gesichts-</u> <u>schmutz:</u>	<u>Ton:</u>	<u>Tee:</u>	<u>Rinder-</u> <u>leber:</u>
Zusammensetzung A	7	5	3	7
Zusammensetzung B	4	2	2	5

Der obige Versuch zeigt, daß die Zusammensetzung gemäß der Erfindung, d.i. Zusammensetzung A, signifikant besser reinigt als Zusammensetzung B. Der Unterschied der Reinigungsleistung ist der verzögerten Freisetzung des Fettsäuresalzes der Zusammensetzung A zuzuschreiben.

**B e i s p i e l 15 :** Werden 5 % Kalziumoxid gleicher Größe an Stelle des Kalziumcarbonats des Beispiels 14 (Rest Natriumsulfat) eingesetzt, so werden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse erhalten.

**B e i s p i e l 16 :**

Natriumcarbonat	30 %
Kalziumcarbonat (maximale Teilchengröße 5 Mikron)	10 %
Natriumsalz von Talgfettsäure	5 %
Natrium-linear-C <sub>12</sub> -alkylbenzolsulfonat	40 %
Natriumsilicat (SiO <sub>2</sub> : Na <sub>2</sub> O-Verhältnis = 1,6)	5 %
Natriumsulfat	5 %
Wasser	5 %

./.



34

2321001

Das Natriumsalz der Talgfettsäure, Alkylbenzolsulfonat, Natriumsilicat und Natriumsulfat werden vermischt und dann unter Hindurchführen durch ein Walzenpaar verdichtet. Als Ergebnis dieser Behandlung ist die Löslichkeit des verdichteten Materials in einem solchen Ausmaß verringert, daß das Fettsäuresalz und Sulfonat erst nach 15 Sekunden, von der Zugabe zum Wasser gerechnet, in das Wasser freigesetzt werden.

Die Zusammensetzung dieses Beispiels reinigt zufriedenstellend.

#### Beispiel 17 :

Natriumsesquicarbonat	20 %
Kalziumhydroxid (maximale Teilchengröße 0,01 Mikron)	1 %
Natriumsalz von Kokosnußfettsäure, das von Stärke eingeschlossen ist (0,2 Teile Stärke je Teil Fettsäuresalz)	50 %
Kokosnußalkohol, der mit 6 Molen Äthylenoxid äthoxyliert ist	20 %
Natriumsulfat	8 %
Wasser	1 %

#### Beispiel 18 :

Natriumcarbonat	20 %
Natriumaluminat	20 %
Kalziumoxid (maximale Teilchengröße 5 Mikron)	7,5 %
Natriumsalz von Talgfettsäure, das von Kokosnußfettalkohol eingeschlossen ist (1 Teil überzugsbildende Komponente je Teil Fettsäure)	10 %

32

2321001

Natrium-C<sub>12</sub>-alkylglyceryl-  
äthersulfonat, das von Kokos-  
nußfettalkohol eingeschlossen ist 30 %  
Natriumsulfat 10 %  
Wasser 2,5 %.

./.

33

2321001

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Zusammensetzung zur raschen Verringerung der Konzentration an freiem Metallion in einer wässerigen Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus

(a) einem zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit den freien Metallionen befähigten Materials; und

(b) einem Kristallisations-Impfmaterial, das zur Bildung von Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt befähigt ist, so daß eine rasche Fällung des Reaktionsproduktes bewirkt und dabei die Konzentration an freiem Metallion verringert wird, mit einer maximalen Teilchenabmessung von weniger als 20 Mikron

besteht, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 1 : 10 bis 100 : 1 beträgt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) ein Material ist, das zur Bildung eines Reaktionsproduktes mit den freien Metallionen befähigt ist, welches eine Löslichkeit in Wasser bei 25°C von weniger als  $1,4 \times 10^{-2}$  Gew.-% aufweist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisations-Impfmaterial ein solches ist, welches sich in Wasser innerhalb von 120 Sekunden bei 25°C nicht vollständig auflöst.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die freien Metallionen auf eine Konzentration von weniger als 0,0084g/l innerhalb von 120 Sekunden erniedrigt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigte Material ein wasserlösliches Carbonat, Bicarbonat, Sesquicarbonat, Silicat, Aluminat oder Oxalat oder Salz von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisations-Impfmaterial Kalziumcarbonat, Kalzium- oder Magnesiumoxalat, Bariumsulfat, Kalzium-, Magnesium- oder Aluminiumsilicat, Kalzium- oder Magnesiumoxid, ein Kalzium- oder Magnesiumsalz von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Kalzium- oder Magnesiumhydroxid, Kalziumfluorid, Bariumcarbonat oder ein Cellulosederivat ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigten Materials zum Kristallisations-Impfmaterial 1 : 3 bis 20 : 1 beträgt.

8. Im wesentlichen trockene Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus

(a) 5 % bis 50 % eines wasserlöslichen, nicht störenden organischen Detergens aus der anionische, nicht-ionische, zwitterionische und ampholytische Detergentien umfassenden Gruppe,

(b) 20 % bis 80 % eines zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen befähigten Materials; und

(c) 0,1 % bis 60 % eines Kristallisations-Impfmaterials, das zur Bildung von Wachstumsstellen für das Reak-

2321001

35-

tionsprodukt befähigt ist und eine maximale Teilchenabmessung von weniger als 20 Mikron aufweist, besteht.

9. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) ein zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien Metallionen wie Kalzium, Magnesium, Eisen oder Aluminium befähigtes Material ist.

10. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b) ein zur Bildung eines Reaktionsproduktes mit den freien Metallionen befähigtes Material, welches eine Löslichkeit in Wasser von weniger als  $1,4 \times 10^{-2}$  Gew.-% bei  $25^{\circ}\text{C}$  aufweist, ist.

11. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisations-Impfmaterial ein solches ist, das sich in Wasser innerhalb von 120 Sekunden bei  $25^{\circ}\text{C}$  nicht vollständig auflöst.

12. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie weniger als 10 % Wasser enthält.

13. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes befähigte Material ein wasserlösliches Carbonat, Bicarbonat, Silicat, Sesquicarbonat, Aluminat oder Oxalat, oder Salz von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

14. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisations-

2321001

36

Impfmateral Kalziumcarbonat, Kalzium- oder Magnesiumoxalat, Bariumsulfat, Kalzium-, Magnesium oder Aluminiumsilicat, Kalzium- oder Magnesiumoxid, Kalzium- oder Magnesiumsalz von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Kalzium- oder Magnesiumhydroxid, Kalziumfluorid, Bariumcarbonat oder ein Cellulosederivat ist.

15. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz Natriumcarbonat ist.

16. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisations-Impfmateral Kalziumcarbonat ist.

17. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallisations-Impfmateral Kalziumoxid ist.

18. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Detergens ein wasserlösliches organisches synthetisches nicht-ionisches Detergens ist.

19. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Detergens ein wasserlösliches Salz eines Schwefelsäureesters des Reaktionsproduktes aus 1 Mol eines Fettalkohols mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und 3 bis 12 Molen Äthylenoxid ist.

20. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz des Schwefelsäureesters das Reaktionsprodukt eines Mols eines Fettalkohols mit einer Kohlenstoff-

2321001

37

kettenverteilung von etwa 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% (vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 3,5 Gew.-%) Gemisch von C<sub>12-13</sub>-Verbindungen, etwa 50 Gew.-% bis 75 Gew.-% (vorzugsweise 58 Gew.-% bis 66 Gew.-%) Gemisch von C<sub>14-15</sub>-Verbindungen, etwa 20 Gew.-% bis 45 Gew.-% (vorzugsweise 30 Gew.-% bis 36 Gew.-%) Gemisch von C<sub>16-17</sub>-Verbindungen und etwa 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-% (vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%) Gemisch von C<sub>18-19</sub>-Verbindungen ist und außerdem etwa 3 Gew.-% bis 30 Gew.-% (vorzugsweise 20 Gew.-% bis 22 Gew.-%) Gemisch von Verbindungen, die einen Äthoxylierungsgrad von 0, etwa 45 Gew.-% bis 90 Gew.-% (vorzugsweise 55 Gew.-% bis 62 Gew.-%) Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 1 bis 4, etwa 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% (vorzugsweise 15 Gew.-% bis 20 Gew.-%) Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von 5 bis 8 und etwa 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% (vorzugsweise 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%) Gemisch von Verbindungen mit einem Äthoxylierungsgrad von mehr als 8 enthält.

21. Im wesentlichen trockene Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die befähigt ist, die Kalzium- oder Magnesiumkationenkonzentration einer wässrigen Lösung auf weniger als 0,0017g/l (0,1 grains/Gallone) innerhalb von 30 Sekunden zu verringern, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus

(a) 15 % bis 30 % eines nicht störenden wasserlöslichen organischen Detergens aus der anionische, nicht-ionische, zwitterionische und ampholytische Detergentien umfassenden Gruppe;

(b) 20 % bis 50 % eines zur Bildung eines Reaktionsproduktes mit den Ionen befähigten Materials, welches eine Wasserlöslichkeit von weniger als  $7,2 \times 10^{-3}$  Gew.-% bei 25°C aufweist; und

./.

2321001

38

(c) 0,5 % bis 40 % Impfkristallen, die sich in Wasser bei 25°C innerhalb von 120 Sekunden nicht vollständig auflösen, eine maximale Teilchenabmessung von 0,01 Mikron bis 5 Mikron aufweisen und zur Schaffung von Wachstumsstellen für das Reaktionsprodukt befähigt sind, besteht.

22. Verfahren zum Waschen verschmutzter Gewebe, dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) zu einer wässerigen, verschmutzte Gewebe enthaltenden Lösung ein Kristallisations-Impfmaterial zusetzt; und anschließend
- (b) 0,02 % bis 1,0 % einer Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung zugibt, die im wesentlichen aus einem wasserlöslichen organischen Detergens und einem Material, das zur Bildung eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes mit freien, in der Lösung enthaltenen Metallionen befähigt ist, in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1, besteht.

23. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Detergens befähigt ist, das Wachstum des Reaktionsproduktes am Kristallisations-Impfmaterial zu verhindern, jedoch während wenigstens 15 Sekunden nach dem Zusatz zu Wasser bezüglich des Inlösungsgehens einer Einschränkung und Verzögerung unterliegt.

24. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens durch einen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Überzug hinsichtlich seiner Auflösbarkeit beschränkt ist.

./.



2321001

39

25. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserdispergierbare Überzug eine normalerweise feste Fettsäure ist.

26. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens durch Verdichten des Detergens mit einem im wesentlichen trockenen Bestandteil hinsichtlich seiner Auflösbarkeit eingeschränkt ist.

27. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens ein Alkylsulfatsalz mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen ist.

28. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Detergens ein lineares geradkettiges Alkylbenzolsulfonat mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette ist.

29. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Detergens aus

(1) 5 % bis 49 % eines eingeschränkt wasserlöslichen Salzes einer Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei das Salz bezüglich des Inlösens für wenigstens 15 Sekunden nach Zugabe zum Wasser verzögert ist; und

(2) 1 % bis 45 % eines wasserlöslichen synthetischen organischen Detergens aus der anionischen, nicht-ionischen, zwitterionischen und ampholytischen Detergentien umfassenden Gruppe, wobei das Detergens die Fähigkeit aufweist, mehrwertige Metallsalze der Fettsäuren zu dispergieren, zusammengesetzt ist.

2321001

40

30. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche synthetische organische Detergens ein nicht störendes Detergens ist.

31. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das synthetische Detergens ein eingeschränkt lösliches, störendes Detergens ist, dessen Inlösungsgehen wenigstens um 15 sec verzögert ist.

32. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das eingeschränkt lösliche synthetische Detergens in ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Material eingeschlossen ist.


33. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das eingeschränkt lösliche synthetische Detergens verdichtet ist, um seine Auflösung zu verzögern.

34. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß das eingeschränkt lösliche Fettsäuresalz in ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Material eingeschlossen ist.

35. Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Fettsäuresalz und das synthetische Detergens eine diskrete Einheit bilden.

Für:

The Procter & Gamble Company  
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

  
(Dr. W. Beil)  
Rechtsanwalt

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**